

MO 1645A US-A

B3

124B 63/86 ab



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 177 807

A2

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

㉑ Anmeldenummer: 85111671.5

㉑ Int. Cl.: C 07 C 69/24, C 07 C 69/06,
C 07 C 69/14, C 11 B 9/00,
A 61 K 7/46

㉒ Anmeldetag: 16.09.85

㉓ Priorität: 10.10.84 CH 4856/84
06.08.85 CH 3370/85

㉔ Anmelder: L. GIVAUDAN & CIE Société Anonyme,
CH-1214 Vernier-Genève (CH)

㉕ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 18.04.86
Patentblatt 86/18

㉖ Erfinder: Ochsner, Paul Albert, Dr., 30 Avenue des
Tilleuls, CH-1203 Genf (CH)

㉗ Benannte Vertragsstaaten: CH DE FR GB LI NL

㉘ Vertreter: Urech, Peter, Dr. et al,
Grenzacherstrasse 124 Postfach 601, CH-4002 Basel
(CH)

㉙ Hexanoate, Verfahren zu deren Herstellung und Riech- und/oder Geschmackstoffkompositionen mit einem Gehalt an solchen Verbindungen.

㉚ Die Erfindung betrifft neue Riechstoffe, und zwar die Hexanoate



worin R^1 C₁₋₄-Alkyl oder C₂₋₄-Alkenyl und R^2 Wasser-

stoff, C₁₋₃-Alkyl, C₂₋₃-Alkenyl oder C₁₋₂-Alkoxy bedeuten.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der Hexanoate I.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung von I als Riechstoffe und Riechstoffkompositionen, die durch einen Gehalt an Verbindungen I gekennzeichnet sind.

- Lin 2 12-15X

- Lin 2 12-19 CLA

A2

307

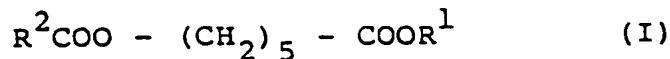
EP

Ref. 6510/219

L. Givaudan & Cie Société Anonyme, Vernier-Genève (Schweiz)

Hexanoate, Verfahren zu deren Herstellung und Riech-
und/oder Geschmackstoffkompositionen mit einem Gehalt
an solchen Verbindungen

1 Die Erfindung betrifft neue Riechstoffe. Es handelt sich dabei um die Verbindungen der Formel



5 worin R^1 C_{1-4} -Alkyl oder C_{2-4} -Alkenyl und
 R^2 Wasserstoff, C_{1-3} -Alkyl, C_{2-3} -Alkenyl
oder C_{1-2} -Alkoxy bedeuten.

Die Alkyl- und Alkenylreste können geradkettig oder verzweigt sein. Beispiele solcher Reste sind:

10 Methyl, Aethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl,
Vinyl, Allyl, Propenyl, Methallyl, Aethoxy, Aethoxy, etc.

1 Die Formel I soll im übrigen sämtliche im Hinblick auf vorhandene cis/trans-Isomerie möglichen geometrischen Isomeren erfassen.

5 Die Verbindungen I weisen besondere organoleptische Eigenschaften auf, auf Grund derer sie sich vorzüglich als Riechstoffe eignen.

10 Die Erfindung betrifft demgemäß auch die Verwendung der Verbindungen I als Riechstoffe und Riechstoffkompositionen mit einem Gehalt an Verbindungen I.

15 Bevorzugt sind das 6-Acetoxy-äthyl-hexanoat, das 6-Iso-butyroxy-äthyl-hexanoat und das 6-Propionoxy-allyl-hexanoat.

20 Weitere interessante Ester sind: 6-Formoxy-methyl-hexanoat, 6-Formoxy-allyl-hexanoat, 6-Formoxy-isobutyl-hexanoat, 6-Acetoxy-allyl-hexanoat und 6-Acetoxy-isobutyl-hexanoat, 6-Aethoxycarbonyloxy-äthyl-hexanoat.

25 Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen I. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



25 worin R^1 obige Bedeutung hat,
verestert.

30 Die Veresterung der Alkohole II wird in an sich bekannter Weise unter Verwendung der üblichen Acylierungsmittel, also z.B. Acylhalogeniden oder Säureanhydriden durchgeführt. Bevorzugt ist die Arbeitsweise unter Verwendung der Säureanhydride. Man arbeitet zweckmässigerweise in Anwesenheit von Phosphorsäure.

35 Man kann aber auch, wie gesagt, unter Verwendung der Acylhalogenide arbeiten; in diesem Fall wird zweckmässiger-

1 weise in Anwesenheit von tertiären Aminen, wie Pyridin oder N,N-Dimethylanilin gearbeitet.

5 Die Kohlensäureester I ($R^2 = C_{1-2}\text{-Alkoxy}$) werden in an sich bekannter Weise hergestellt, also zweckmässigerweise durch Umsetzung der Alkohole II mit Chlorameisensäureester in Anwesenheit von tertiären Aminen, wie Pyridin oder N,N-Dimethylanilin.

10 Die Ester I werden zweckmässig durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt; sie stellen farblose bis leicht gelblich gefärbte Flüssigkeiten dar, sind unlöslich in Wasser, aber löslich in organischen Lösungsmitteln, wie z.B. Alkoholen, Aethern, Ketonen, Estern, Kohlenwasserstoffen und halogenierten Kohlenwasserstoffen.

15 Die Verbindungen der allgemeinen Formel I weisen, wie oben gesagt, besondere organoleptische Eigenschaften auf.

20 Die Verbindungen der Formel I zeichnen sich insbesondere durch eine Kombination von fruchtigen Noten und ausgesprochener Haftfestigkeit aus. Sie verstärken auch Holz- und Moschusnoten von Riechstoffkompositionen, ohne dass dabei ihr Eigengeruch störend wirkt.

25 Im Vordergrund des Interesses stehen die Himbeernoten, wie sie insbesondere das 6-Acetoxy-äethyl-hexanoat und das 6-Isobutyroxy-äethyl-hexanoat in ausgesprochener Weise aufweisen.

30 Es sind zwar bereits eine Reihe von Himbeerriechstoffen bekannt, z.B. das Piperonylacetone oder das p-Hydroxybenzyl-aceton. Es handelt sich jedoch dabei durchweg um Verbindungen, die aufgrund ihrer Struktur um ein Vielfaches teurer sind.

35 Ueberraschend im Falle von 6-Acetoxy-äethyl-hexanoat und von 6-Aethoxycarbonyloxy-äethyl-hexanoat ist nun die Ver-

0177807

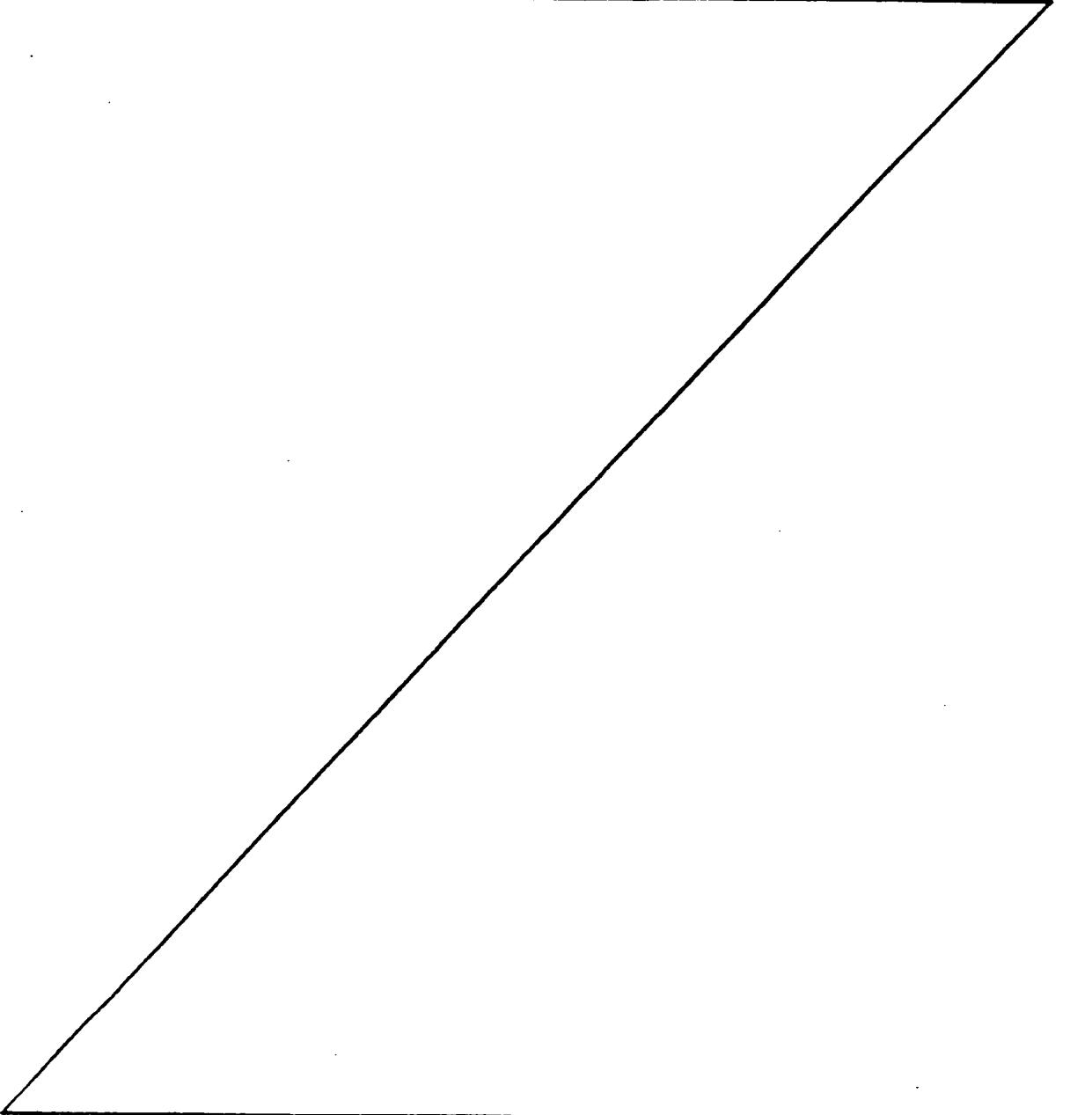
- 4 -

1 stärkung der Holznote des Himbeeraromas in konventionellen
Himbeerkompositionen und das Auftreten eines ausgesprochen
fixativen Effekts, ohne dass dabei die fruchtige Note in
irgend einer Weise negativ beeinflusst würde.

5

Auch die übrigen Verbindungen I zeichnen sich insbeson-
dere durch fruchtige Noten aus, wobei aber in gewissen

10



1 Fällen auch noch blumige Nebennoten erwähnenswert sind.

5 Erwähnenswert sind hier insbesondere noch das 6-Pro-
pionoxy-methyl-hexanoat (Narzisse) und das 6-Acetoxy-iso-
butyl-hexanoat (nach Nerolidol).

10 Die Verbindungen der Formel I eignen sich auf Grund
ihrer Geruchsnoten insbesondere beim Verstärken von fruch-
tigen Noten und als Verstärker von Moschusnoten. Daneben
eignen sie sich zur Modifizierung einer ausgesprochen
breiten Palette von bekannten, z.B.

15 a) blumigen Kompositionen, in denen z.B. die warmen
Moschusnoten verstärkt zum Ausdruck kommen sollen (z.B.
für Herren-Colognes),

b) des weiteren aber auch von Chypre-Kompositionen
(Extrait-Typen, Kompositionen der femininen Richtung), von

20 c) Tabak- und Holz- und Fougère-Kompositionen, (Extrait-
Typen der masculinen Richtung) und von

d) Kompositionen mit grünen Noten, wo insbesondere eine
erwünschte Verstärkung und Abrundung und harmonisierende
25 Effekte erzielt werden.

30 Als Riechstoffe eignen sich die Verbindungen I auf
Grund ihrer oben beschriebenen, originellen Noten, insbe-
sondere in Kombination mit einer Reihe von natürlichen und
synthetischen Riechstoffen, wie z.B.

- Naturprodukten

35 wie Angelikawurzöl, Galbanumöl, Vetiveröl, Patchouli-
öl, Sandelholzöl, Mandarinöl, Muskatellersalbei,
Ylang-Ylang-öl, Cedernöl, Fichtenöl, Lavendelöl,
Bergamotteöl, Citronenöl, Orangenöl, Corianderöl,
Eichenmoos, Castoreum, Ciste labdanum, Calmusöl,
Geraniumöl, Jasmin absolue, Rosenöl, Cassis absolue,

1 Narzissen absolue, Verveine absolue, Grapefruit-Extrakten, usw.

- Aldehyden

5 wie C_{10} -, C_{11} -, C_{14} -Aldehyd, Hydroxycitronellal, Cyklamenaldehyd, Benzaldehyd, p-tert.-Butyl- α -methyl-hydrozimtaldehyd, Citral, Citronellal, 2,6-Dimethyl-5-hepten-1-al, Isovaleraldehyd, trans-2-Hexenal, trans-2-Octenal, n-Octanal, n-Nonanal, trans-2-cis-10 6-Nonadienal, 2,4-Decadienal, Methylnonyl-acetaldehyd, Cyclal C(1,3-Dimethyl-cyclohex-1-en 4(und 5)-carboxaldehyd), Lyral, usw.

- Ketonen

15 wie alpha-Jonon, beta-Jonon, Methyljonon, Allyljonon, Acetanisol, 4-(para-Hydroxyphenyl)-2-butanon, Campher, Menthon, Carvon, Pulegon, p-Methylacetophenon, Methylamylketon, usw.

20 - Acetalen und Ketalen

wie Phenylacetaldehyd-dimethylacetal, Phenylacetaldehyd-glycerinacetal, 2-Methyl-1,3-dioxolan-2-äthylacetat, Capronaldehyd-dimethylacetal, Acetal R (gemischtes Acetal von Acetaldehyd mit Phenyläthylalkohol und n-Propanol), usw.

- Aethern

30 wie Eugenolmethyleäther, Methyl-1-methyl-cyclododecyläther, Anethol, Estragol, Rosantolène (Methyläthylsaligenin), usw.

- Phenolkörpern

wie Vanillin, Eugenol, Creosol, Chavicol, usw.

35

- Alkoholen

wie Butanol, n-Hexanol, cis-3-Hexenol, trans-2-cis-6-Nonadienol, cis-6-Nonenol, Linalool, Geraniol, Rhodinol, Nerol, Citronellol, Nerolidol, Farnesol,

1 Benzylalkohol, Phenyläethylalkohol, Zimtalkohol, Terpineol, Patchone (4-tert.-Butylcyclohexanol), usw.

- Estern

5 wie Aethylformiat, Aethylacetat, Isoamylacetat, t-Butylcyclohexylacetat, Myraldylacetat ^R (Givaudan), Benzylacetat, Styrallylacetat, Aethyl- α -methyl-phenylglycidat, Maltylisobutyrat, Dimethylbenzylcarbinylacetat und butyrat, Linalylacetat, Isobutylacetat, n-Amylbutyrat, n-Amylvalerianat, Aethylpalmitat, Cinnamylformiat, Terpenylacetat, Geranylacetat, Hexylsalicylat, Linalylanthranilat, Amylsalicylat, Methyl-dihydrojasmonat, Benzylsalicylat.

15 - Lactone

wie γ -Undecalacton, γ -Decalacton, γ -Nonalacton, δ -Decalacton, δ -Octalacton, Cumarin, usw.

- Säuren

20 wie Geranylsäure, Citronellylsäure, Zimtsäure, Phenylessigsäure, usw.

- schwefelhaltigen Verbindungen

25 wie p-Menthane-8-thiol-3-on, Dimethylsulfid und anderen Sulfiden und Disulfiden, usw.

- stickstoffhaltigen Verbindungen

wie Methylanthranilat, Indol, Isobutylchinolin, verschiedenen Pyrazinen, 5-Methyl-heptan-3-on-oxim, Nitromoschus, usw.

- verschiedenen weiteren in der Parfümerie oft benutzten Komponenten

35 wie Keton-Moschus, macrocyclische Moschuskörper wie Musk 174 ^R (12-Oxahexadecanolid), Sandela (Iso-camphylcyclohexanol), polycyclische Moschuskörper wie Fixolid, Galakolid.

1 Die Verbindungen der Formel I lassen sich in weiten
Grenzen einsetzen, die beispielsweise von 0,1 (Detergen-
tien) - 50% (alkoholische Lösungen) in Kompositionen rei-
chen können, ohne dass diese Werte jedoch Grenzwerte dar-
5 stellen sollen, da der erfahrene Parfümeur auch mit noch
geringeren Konzentrationen Effekte erzielen oder aber mit
noch höheren Dosierungen neuartige Komplexe aufbauen kann.
Die bevorzugten Konzentrationen bewegen sich zwischen 0,5
10 und 20%. Die mit I hergestellten Kompositionen lassen sich
für alle Arten von parfümierten Verbrauchsgütern einsetzen
(Eaux de Cologne, Eaux de Toilette, Extraits, Lotionen,
Crèmes, Shampoos, Seifen, Salben, Puder, Desodorantien,
Detergentien, Raumparfums, etc.).

15 Die Verbindungen I können demgemäß bei der Herstellung
von Kompositionen und - wie obige Zusammenstellung zeigt -
unter Verwendung einer breiten Palette bekannter Riech-
stoffe verwendet werden. Bei der Herstellung solcher Kompo-
sitionen können die oben aufgeführten bekannten Riechstoffe
20 nach (dem Parfümeur bekannter) Art und Weise verwendet wer-
den, wie z.B. aus W.A. Poucher, Perfumes, Cosmetics and
Soaps 2, 7. Auflage, Chapman und Hall, London, 1974 her-
vorgehend.

25

30

35

Beispiel 1

1 In einem mit Tropftrichter, Thermometer und Rührer
 versehenen Rundkolben werden 240 g 6-Hydroxy-äthylhexanoat
 vorgelegt. Innerhalb einer halben Stunde wird unter Rühren
 ein Gemisch von 180 g Essigsäureanhydrid und 3 g 85%iger
 5 Phosphorsäure zugetropft. Die Temperatur wird durch Kühlen
 während der Zugabe bei 25°C gehalten. Danach wird das
 Reaktionsgemisch langsam auf 50°C erwärmt und bei dieser
 Temperatur während 3 Stunden gehalten. Nach dem Abkühlen
 versetzt man mit Eiswasser und nimmt in 500 ml Hexan auf.
 10 Die Hexanlösung wird mit Wasser, mit 100 ml einer 10%igen
 Natriumcarbonatlösung und hierauf mit Wasser neutral
 gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das
 Lösungsmittel abdestilliert. Man erhält 282 g Rohprodukt.
 15 Die fraktionierte Destillation ergibt 223 g (Ausbeute 73,7%
 der Theorie) chemisch reines 6-Acetoxy-äthylhexanoat, davon
 können 190 g ohne weitere Behandlung als olfaktisch reines
 Produkt verwendet werden.

Auf analoge Weise werden ausgehend aus den Hydroxyestern
 20 $\text{HO}(\text{CH}_2)_5\text{COOR}^1$ (II) weitere Acyloxyhexanoate $\text{R}^2\text{COO}(\text{CH}_2)_5\text{COOR}^1$
 (I) hergestellt.

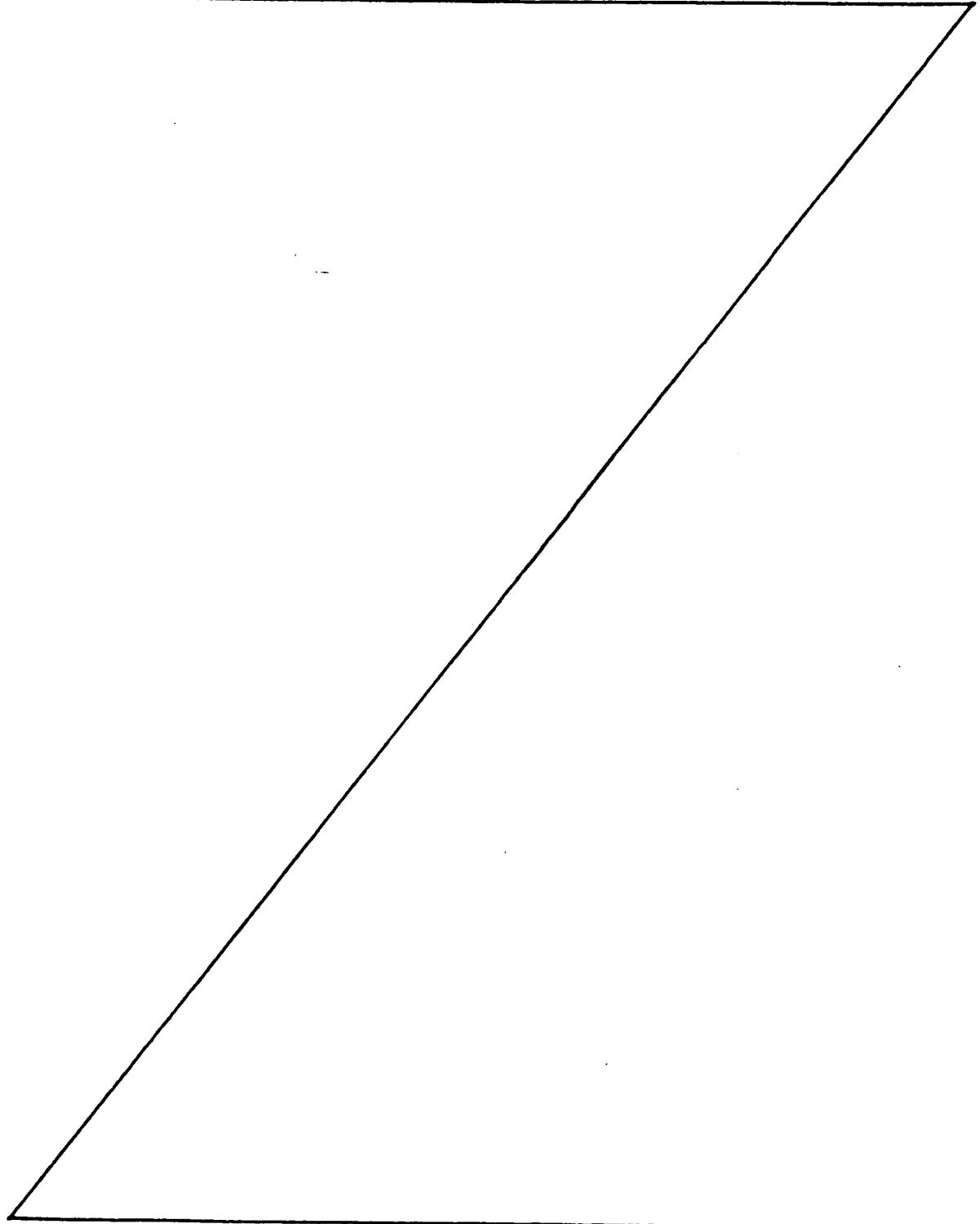
Die Hydroxyester $\text{HO}(\text{CH}_2)_5\text{COOR}^1$ (II) sind aus ε-Caprolacton und dem entsprechenden R^1 -Alkohol R^1OH in Anwesenheit
 25 von Natriumbisulfat zugänglich:

		sdp [°C/mmHg]	n_D^{20}
	6-Hydroxy-methylhexanoat	105° /7	1,4385
30	6-Hydroxy-äthylhexanoat	65° /0,001	1,4365
	6-Hydroxy-propylhexanoat	80° /0,09	1,4400
	6-Hydroxy-isopropylhexanoat	75° /0,06	1,4462
	6-Hydroxy-butylhexanoat	85° /0,05	1,4412
	6-Hydroxy-isobutylhexanoat	92° /0,2	1,4396
35	6-Hydroxy-allylhexanoat	98° /0,25	1,4535
	6-Hydroxy-methallylhexanoat	99° /0,05	1,4580

0177807

- 10 -

Die neuen Produkte I und ihre Eigenschaften sind in der untenstehenden Tabelle A zusammengestellt.



0177807

Tabelle A

Ausgangsmaterial II Reagens	Produkt I	sdp (mmHg)	n_D^{20}	d_4^{20}	Geruch
R ¹	R ² R ¹				
-CH ₂ CH ₃	Acetanhydrid/ Phosphorsäure	-CH ₃ - -CH ₂ CH ₃ 65/0,1		1,4292 1,0081	fruchtig (Himbeeren)
-CH ₃	Acetanhydrid/ Ameisensäure	H -CH ₃ 107/7		1,4310 1,0545	fruchtig, nach Schokolade, Iris
-CH ₃	Acetanhydrid/ Phosphorsäure	CH ₃ - -CH ₃ 58/0,08		1,4285 1,0327	fruchtig (Himbeeren), blumig
-CH ₃	Propionsäurean- hydrid/Phosphor- säure	CH ₃ CH ₂ - -CH ₃ 122/7		1,4318 1,0148	fruchtig (Himbeeren, Erdbeeren), Narzisse

0177807

- 12 -

-CH ₂ CH ₃	Acetanhydrid/ Ameisensäure	H	-CH ₂ CH ₃	47/0,04	1,4302		fruchtig (Himbeeren)
-CH ₂ CH ₂	Propionsäurean- hydrid/Phosphor- säure	CH ₃ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₃	114/7	1,4304	0,9937	fruchtig (Erdbeeren, Himbeeren)
-CH ₂ CH ₂ CH ₃	Acetanhydrid/ Ameisensäure	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	52/0,03	1,4323	1,0104	schwach fruch- tig
-CH ₂ CH ₂ CH ₂	Acetanhydrid/ Phosphorsäure	CH ₃ -	-CH ₂ CH ₂ CH ₂	66/0,05	1,4310	0,9928	schwach fruch- tig
-CH ₂ CH ₂ CH ₃	Propionsäurean- hydrid/Phos- phorsäure	CH ₃ CH ₂	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	85,5/0,22	1,4335		schwach fruch- tig (Himbeeren) pudrig

0177807

- 13 -

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Acetanhydrid/ Ameisensäure	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	68,5/0,2	1,4288	1,0011	fruchtig (Ananas), blumig
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Acetanhydrid/ Phosphorsäure	CH_3^-	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	78,5/0,2	1,4270	0,9847	fruchtig (Himbeeren), pudrig
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Propionsäureanhydrid/Phosphorsäure	CH_3CH_2^-	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	67/0,01	1,4290	0,9733	fruchtig, nach Birke, Leder
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Acetanhydrid/Phosphorsäure	CH_3^-	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	86/0,09	1,4330	0,9812	schwach aldehydisch
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	Acetanhydrid/ Ameisensäure	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	66/0,11	1,4309	0,9910	nach Hexylsalicylat

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Acetanhydrid/ Phosphorsäure	CH_3^-	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$74/0,15$	1,4307	0,9765	etwas blumig, nach Nerolidol
$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	Acetanhydrid/ Ameisensäure	H	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$69/0,1$	1,4434	1,0344	fruchtig, allylisch
$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	Acetanhydrid/ Phosphorsäure	CH_3^-	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$94/0,09$	1,4430	1,0158	fruchtig,
$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	Propionsäurean- hydrid/Phosphor- säure	CH_3CH_2^-	$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$87/0,15$	1,4423	1,0014	fruchtig (Him- beeren), gut haftend
$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	Isobuttersäure- anhydrid/Phos- phorsäure	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	CH_2CH_3	$72/0,1$	1,4305	0,9748	fruchtig (Him- beeren)

0177807

- 15 -

Beispiel 2

- 1 In einem mit Tropftrichter, Thermometer und Rührer versehenen Rundkolben werden 160 g 6-Hydroxy-äthylhexanoat, 145,4 g N,N-Dimethylanilin und 200 ml wasserfreies Toluol vorgelegt. Innerhalb einer halben Stunde werden unter Rühren 5 119,4 g Chlorameisensäureäthylester bei 25°C zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird während 3 Stunden unter Rückfluss gehalten. Nach dem Abkühlen giesst man auf Eiswasser, wäscht die organische Phase zweimal mit Wasser, mit 100 ml einer 5%-igen Salzsäurelösung und hierauf noch mit Wasser neutral.
- 10 Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel abdestilliert. Man erhält 173 g Rohprodukt. Die fraktionierte Destillation ergibt 112 g (Ausbeute 48,3% der Theorie) chemisch reines 6-Aethoxycarbonyloxy-äthylhexanoat, davon können 75 g ohne weitere Behandlung als olfaktisch reines 15 Produkt verwendet werden.

Auf analoge Weise werden ausgehend aus den Hydroxyestern $\text{HO}(\text{CH}_2)_5\text{COOR}^1$ (II) die weiteren Alkoxy carbonyloxy-hexanoate $\text{R}^2\text{COO}(\text{CH}_2)_5\text{COOR}^1$ (I) mit R^2 = Methoxy und Aethoxy hergestellt.

Die neuen Produkte und ihre Eigenschaften sind in der untenstehenden Tabelle B zusammengestellt.

0177807

- 16 -

Tabelle B

Ausgangs- material II <u>R</u> ¹	Reagens	Produkt I <u>R</u> ² <u>R</u> ¹	Sdp[°C/mmHg]	n _D ²⁰	Geruch
-CH ₂ CH ₃	C ₁ COOCH ₂ CH ₃	CH ₃ CH ₂ O-	-CH ₂ CH ₃ 102°/0,5	1,4300	fruchtig, an Himbeer- keton erinnernd
-CH ₂ CH ₃	C ₁ COOCH ₃	CH ₃ O-	-CH ₂ CH ₃ 70°/0,02	1,4293	leicht fruchtig, nach Himbeere
-CH ₃	C ₁ COOCH ₂ CH ₃	CH ₃ CH ₂ O-	-CH ₃ 68°/0,05	1,4292	fruchtig, nach Him- beere, ölig
-CH ₃	C ₁ COOCH ₃	CH ₃ O-	-CH ₃ 63°/0,02	1,4290	fruchtig, nach Verdy- acetat, leicht nach grünen Äpfeln, ölig
-CH ₂ CH ₂ CH ₃	C ₁ COOCH ₂ CH ₃	CH ₃ CH ₂ O-	-CH ₂ CH ₂ CH ₃ 88°/0,07	1,4310	leicht nach Himbeer, ölig

0177807

- 17 -

-CH ₂ CH ₂ CH ₃	C1COOCH ₃	CH ₃ O-	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	78°/0,09	1,4308	ölig, metallisch
-CH ₂ -CH=CH ₂	C1COOCH ₂ CH ₃	CH ₃ CH ₂ O-	-CH ₂ -CH=CH ₂	96°/0,15	1,4410	nach Himbeerkonfitüre

Beispiel 3

1 A. Fruchtige Base Richtung Apfel

Gewichtsteile

5	Galaxolid 50 (IFF) (1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethyl-cyclopenta-γ-2-benzopyran) in Diäethylphthalat	100
10	Fraise pure (Aethyl-methyl-phenylglycidat) [50% in Aethylphthalat]	100
	Agrumex (Haarmann & Reimer) (2-tert.-Butylcyclohexyl-acetat)	60
	Maltilisobutyrat	30
	cis-3-Hexenylisobutyrat	60
15	Dimethylbenzylcarbinylbutyrat	40
	Givescone (Giv) (2-Aethyl-6,6-dimethyl-2-cyclohexen-1-carbonsäureäthylester)	20
	Cyclal C (Giv) (1,3-Dimethyl-cyclohex-1-en 4(und 5)-carboxaldehyd) (10% DPG)	10
20	Acetessigester	40
	Dipropylenglycol (DPG)	<u>440</u>
25		900

25 Gibt man zu obiger, allgemein fruchtigen Base 100 Teile 6-Acetoxy-äthyl-hexanoat, wird die fruchtige Note sehr deutlich in Richtung Apfel gebracht. Die pudrig-fruchtige Note des Galaxolid-Agrumex Komplexes wird zudem in vorteilhafter Weise unterstrichen, was der Base einen sehr natürlichen und gut haftenden Charakter verleiht.

1 B. Fruchtige Base Richtung Melone

Gewichtsteile

5	Myraldyacetat (Giv) (5-[3- und 4-(Acetoxyethyl)-1-cyclohexenyl]- 2-methyl-2-penten)	100
	Linalylacetat	100
	Dimethylbenzylcarbinylbutyrat	50
10	Cyclamenaldehyd	30
	Fraise pure (Aethyl-methyl-phenyl- glycidat)	30
	Undecalacton	30
	Geranylacetat	30
15	Acetessigester	30
	Acetal R (Giv) (Acetaldehyd-phenyl- äthyl-n-propylacetal)	10
	Melonia (3,7-Dimethyl-7-methoxy- 1-octanal)	5
20	Dipropylenglykol (DPG)	<u>350</u>
		765

25 Durch Zusatz von 100 Teilen 6-Acetoxy-äthyl-hexanoat wird obige Base von allgemeinem fruchtigem Charakter in Richtung Zuckermelone gebracht. Die lactonartige, süsse Note wird deutlich verstärkt, was der Base mehr Volumen und wesentlich bessere Haftfestigkeit verleiht.

30 C. Parfumerie Base Richtung Aprikose

Gewichtsteile

35	α-Ionon	80
	Dimethylbenzylcarbinylbutyrat	50
	Allylionon	40
	Fructone ^R (IFF) (2-Methyl-1,3- dioxolan-2-äthylacetat)	30
	Palmarosaöl	20

1	Undecalakton	15
	Dipropylenglykol (DPG)	665
		<u>665</u>
		900

5 Ein Zusatz von 100 Teilen 6-Acetoxy-äthyl-hexanoat erbringt in obiger konventionellen Aprikosenbase die typische, ausgesprochen samtig-weiche Note der überreifen Aprikose; die entstandene Formulierung eignet sich bereits gut zur Parfumierung von kosmetischen Präparaten; mit anderen Worten: die nun entstandene Base ist nun eine echte, vollständige Parfumbase. Im Falle der konventionellen Aprikosenbase ist dies noch nicht der Fall: Zwar kann auch sie in einer Komposition eine Aprikosennuance erbringen, doch fehlt der Komposition in der Folge die süsse, samtige
10 Note der reifen Frucht.
15

20 D. Blumig-grüne Base

Gewichtsteile

25	Phenoxyäthylalkohol	205
	Linalool	150
	Terpineol	100
	Dimethylbenzylcarbinylbutyrat	60
	Galaxolid (IFF) (1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethyl-	
30	cyclopenta-γ-2-benzopyran)	60
	Hedione (Firmenich) (Methyl-dihydrojasmonat)	60
	Verdylacetat (Dihydro-nor-dicyclo-pentadienyl-acetat)	50
35	Citronellol	40
	Acetal R (Giv) (Acetaldehyd-phenyl-äthyl-n-propylacetal)	30
	Geranylacetat	30

0177807

- 21 -

1	Lilial (Giv) (p-tert.Butyl- α -methylhydrozimtaldehyd)	15
	Cyclamenaldehyd (10% DPG)	10
5	Cyclal C (Giv) (1,3-Dimethyl-cyclohex-1-en 4(und 5)-carboxaldehyd) (10% DPG)	10
	Phenylacetaldehyddimethylacetal	10
	Corps Cassis (Giv) (p-Menthane-8-thiol-3-on (10% DPG)	
10		10
	Eugenol	10
	Diphenyloxyd	5
	Indol (10% DPG)	5
	Dipropylenglykol (DPG)	<u>40</u>
15		900

Gibt man zu obiger blumig-grünen Base 100 Teile 6-Acetoxy-äthyl-hexanoat, entsteht eine sehr viel grünere, pudrigere und wesentlich geruchsstärkere Base. Der neue Ester verbindet die Moschus- und die grüne Noten (Galaxolid-Acetal R) sehr vorteilhaft miteinander. Die Base eignet sich sehr gut zur Parfumierung von kosmetischen Präparaten.

25 E. Krautig-grüne BaseGewichtsteile

	Linalylacetat	150
30	Madrox (Giv) (1-Methyl-1-methoxy-cyclododecan)	100
	Linalool	150
	Tetrahydrolinalool	80
	Hedione (Firmenich) (Methyl-dihydrojasmonat)	
35		100
	Bergamotteöl	80
	Ysopöl	60

1

	Patchouliöl (Anhydrol)	60
5	Galaxolid (IFF) (1,3,4,6,7,8-Hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethyl-cyclopenta- α -2-benzopyran)	40
	Allylionon	20
	Eugenylphenylacetat	20
10	Acetal E (Giv) (1-Phenyl-4-methyl-3,5-dioxyheptan)	15
	Cyclal C (Giv) (1,3-Dimethyl-cyclohex-1-en 4(und 5)-carboxaldehyd) (10% DPG)	10
	Corps cassis (Giv) (p-Menthan-8-thio-3-on) (10% DPG)	10
15	Fixateur 404 (Firmenich) (8- α ,12-Oxido-13,14,15,16-tetranorlabdan)	5
		900

20

Durch Zusatz von 10% 6-Acetoxy-äthyl-hexanoat wird die krautig-grüne Note obiger Base eindeutig verstärkt. 6-Acetoxy-äthyl-hexanoat unterstreicht in ungeahnter Weise die etwas pudrige, würzige Note der Grundkomposition, was der Base viel Wärme und Volumen bringt. Man kann die neue Formulierung nun sehr gut für Herren-Colognes verwenden.

In keiner einzigen der obigen Basen A bis E können hingegen durch Ersatz von 6-Acetoxy-äthyl-hexanoat mittels derselben Mengen der strukturell ähnlichen Verbindungen Diäthyladipat oder 1,6-Diacetoxyhexan die aufgeführten Effekte erzielt werden.

Beispiel 41 A. krautig-grüne BaseGewichtsteile

	Fixateur 404	5
5	Corps Cassis DC (10% DPG)	10
	Cyclal C (10% DPG)	10
	Acetal E	15
	Eugenyl-phenylacetat	20
	Keton V (Allyl- α -ionon)	20
10	Galaxolid 50	40
	Patchouli-Anhydrol	60
	Ysopöl	60
	Bergamotteöl	80
	Tetrahydrolinalool	80
15	Madrox	100
	Hedione	100
	Linalool	150
	Linalylacetat	150
		<u>900</u>
20		

Der Zusatz von 100 Teilen 6-Aethoxycarbonyloxy-äthyl-hexanoat verstärkt den fruchtig-hesperidenartigen Aspekt der Base und verleiht der neuen Komposition bemerkenswerte Frische. Im Vergleich zu der Komposition ohne Zusatz wird die neue Komposition ganz eindeutig vorgezogen.

B. fruchtige BaseGewichtsteile

30	Cyclal C (10% DPG)	10
	Givescone	20
	Maltylisobutyrat	30
	Dimethylbenzylcarbinylbutyrat	40
	Aethylacetat	40
35	cis-3-Hexenylisobutyrat	60
	Agrumex	60

1	Galaxolid 50	100
	Fraise pure	100
	Dipropylenglycol (DPG)	<u>440</u>
		900

5

Ein Zusatz von 100 Teilen 6-Aethoxycarbonyloxy-äthylhexanoat führt zu einer eindeutigen Bevorzugung der so hergestellten neuen Komposition, da sich in ihr der erwünschte Effekt in Richtung Apfel wesentlich deutlicher zu erkennen gibt als in der Grundbase ohne Zusatz. Eine erwünschte Typisierung einer primär allgemein-fruchtigen Note wird somit durch den Zusatz der neuen Verbindung I bewirkt, wobei der Erdbeeraspekt ("Fraise pure") in eine Apfelnote übergeht. Dieser Effekt ist überdies unerwartet, da die neue Verbindung I fruchtig in Richtung Himbeere riecht, und man somit vielmehr eine Verstärkung der fruchtig-beerenartigen Note erwarten würde.

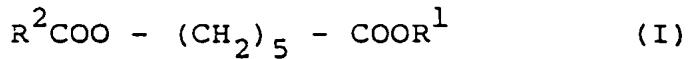
Base in Richtung Melone

		<u>Gewichtsteile</u>
20	Melonia	5
	Acetal R	10
	Aethylacetat	30
25	Geranylacetat	30
	Pêche pure (γ -n-heptylbutyrolacton)	30
	Fraise pure	30
	Cyclamenaldehyd	30
	Dimethylbenzylcarbinylbutyrat	50
30	Myraldylacetat	100
	Linalylacetat	100
	Dipropylenglykol (DPG)	<u>350</u>

35 Der Zusatz von 100 Teilen 6-Aethoxycarbonyloxy-äthylhexanoat zu der Grundbase wirkt sich organoleptisch ausserordentlich günstig aus, da der fruchtig-saftige Melonencharakter hierdurch bedeutend akzentuiert wird.

Patentansprüche

1 1. Verbindungen der Formel



worin R^1 C_{1-4} -Alkyl oder C_{2-4} -Alkenyl und
 R^2 Wasserstoff, C_{1-3} -Alkyl, C_{2-3} -Alkenyl
5 oder C_{1-2} -Alkoxy bedeuten.

2. 6-Acetoxy-äthyl-hexanoat.

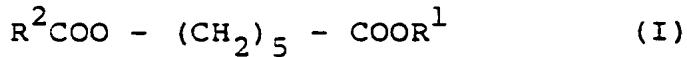
3. 6-Isobutyroxy-äthyl-hexanoat.

10

4. 6-Propionoxy-allyl-hexanoat.

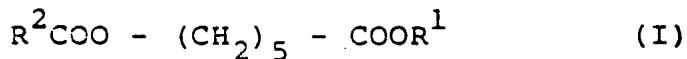
5. 6-Aethoxycarbonyloxyäthylhexanoat.

15 6. Riechstoffkomposition, gekennzeichnet durch einen
Gehalt an einer Verbindung der Formel

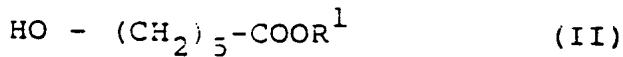


worin R^1 C_{1-4} -Alkyl oder C_{2-4} -Alkenyl und
 R^2 Wasserstoff, C_{1-3} -Alkyl, C_{2-3} -Alkenyl
20 oder C_{1-2} -Alkoxy bedeuten.

7. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel



worin R^1 C_{1-4} -Alkyl oder C_{2-4} -Alkenyl und
 R^2 Wasserstoff, C_{1-3} -Alkyl, C_{2-3} -Alkenyl
25 oder C_{1-2} -Alkoxy bedeuten,
dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der For-
mel



0177807

1 worin R^1 obige Bedeutung hat,
verestert.

8. Verwendung von Verbindungen der Formel

$$R^2COO - (CH_2)_5 - COOR^1 \quad (I)$$

worin R^1 C₁₋₄-Alkyl oder C₂₋₄-Alkenyl und
 R^2 Wasserstoff, C₁₋₃-Alkyl, C₂₋₃-Alkenyl
oder C₁₋₂-Alkoxy bedeuten,
als Riechstoffe.

10
9. Die neuen Verbindungen I, Verfahren zu deren Herstellung, Riechstoffkompositionen mit einem Gehalt an den Verbindungen I und deren Verwendung, wie hiervor, insbesondere in den Beispielen, beschrieben.

* * *

BASIC DOC.-

124869/66AB

(11) Veröffentlichungsnummer:

O 177 807
A3



Office européen des brevets

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 85111671.5

(51) Int. Cl.: **C 07 C 69/24, C 07 C 69/06,**
C 07 C 69/14, C 11 B 9/00,
A 61 K 7/46

(22) Anmeldetag: 16.09.85

(30) Priorität: 10.10.84 CH 4856/84
06.08.85 CH 3370/85

(71) Anmelder: L. GIVAUDAN & CIE Société Anonyme,
CH-1214 Vernier-Genève (CH)

(33) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 16.04.86
Patentblatt 86/16

(72) Erfinder: Ochsner, Paul Albert, Dr., 30 Avenue des
Tilleuls, CH-1203 Genf (CH)

(84) Benannte Vertragsstaaten: CH DE FR GB LI NL

(38) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Rechnerberichts: 27.05.87 Patentblatt 87/22

(74) Vertreter: Urech, Peter, Dr. et al,
Grenzacherstrasse 124 Postfach 601, CH-4002 Basel
(CH)

(54) Hexanoate, Verfahren zu deren Herstellung und Riech- und/oder Geschmackstoffkompositionen mit einem Gehalt an solchen Verbindungen.

(57) Die Erfindung betrifft neue Riechstoffe, und zwar die Hexanoate



worin R¹ C₁₋₄-Alkyl oder C₂₋₄-Alkenyl und R² Wasserstoff, C₁₋₃-Alkyl, C₂₋₃-Alkenyl oder C₁₋₂-Alkoxy bedeuten.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der Hexanoate I.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung von I als Riechstoffe und Riechstoffkompositionen, die durch einen Gehalt an Verbindungen I gekennzeichnet sind.

A3

EP 0 177 807 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0177807

Nummer der Anmeldung

EP 85 11 1671

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X	INDIAN JOURNAL OF CHEMISTRY, Band 16B, März 1978, Seiten 188-190, New Delhi, Indien; J.S. PATEL et al.: "Synthetic studies of roseoxide" * Seite 188, Formel 3 *	1	C 07 C 69/24 C 07 C 69/06 C 07 C 69/14 C 11 B 9/00 A 61 K 7/46 A 23 L 1/226 C 07 C 69/675
X	--- INDIAN JOURNAL OF CHEMISTRY, Band 23B, Oktober 1984, New Delhi, Indien; R.S. RANDAD et al.: "Synthesis of m-phenoxybenzyl 6-halo/cyano/alkyl-3-methyl-5-eno ates from (+)-citronellol"	1	
A	--- US-A-3 852 307 (W.H. URRY et al.) * Beispiel 1, Formel 1 *	1	
A	--- FR-A-2 339 396 (SHISEIDO) * Anspruch 1 *	6	A 23 L 1/226 A 61 K 7/46 C 07 C 69/675 C 11 B 9/00

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.

Recherchenart	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
BERLIN	19-02-1987	KNAACK
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	